



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09161806 A**(43) Date of publication of application: **20.06.97**

(51) Int. Cl.

H01M 4/70
H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 4/66
H01M 4/80
H01M 10/40

(21) Application number: **07324590**(22) Date of filing: **13.12.95**(71) Applicant: **HITACHI LTD HITACHI CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **NISHIMURA KATSUNORI**
HONBOU HIDETOSHI
TAKEUCHI SEIJI
MURANAKA TADASHI
HORIBA TATSUO

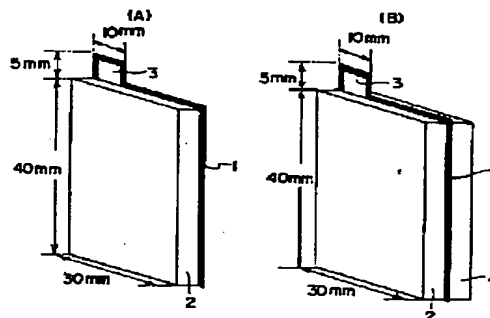
(54) SECONDARY BATTERY ELECTRODE, OR SECONDARY BATTERY

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve electrode strength while restraining the capacity lowering of an electrode, by joining the metallic base of two-dimensional structure to a multi-void metallic later, to form an current collector to fill a void in the multi-void metallic later with a mixture including battery active material.

SOLUTION: In this secondary battery electrode, a current collector, to which the metallic base 1 of two-dimensional structure is joined, is quipped on a multi- void metallic layer 2 or 2 and 4; and voids in the metallic layers 2 and 4 are filled with mixtures including battery active material. The void ratio of the metallic layers 2 and 4 are preferably 85% or more. The base 1 is formed of metallic foil, and a metallic plate or a metallic boring plate. The metallic layers 2 and 4 or the base 1 is formed of stainless steel, nickel, aluminum, copper, or titanium. The elongation percentage of the electrode before and after press molding the electrode is 10% or less.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-161806

(43) 公開日 平成9年(1997)6月20日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/70		H 0 1 M	4/70 Z
	4/02			4/02 C
				D
	4/58		4/58	
	4/66		4/66	A
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 9 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-324590

(22) 出願日 平成7年(1995)12月13日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 西村 勝憲

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 本棒 英利

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 弁理士 鶴沼 辰之

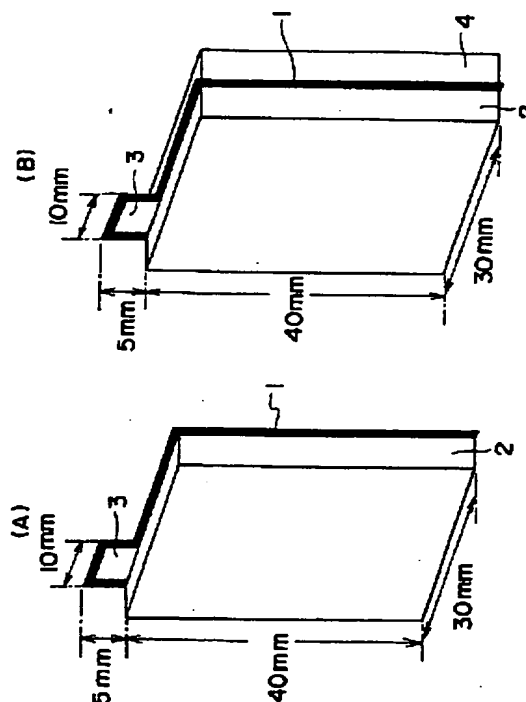
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池用電極又は二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電極の加圧成型時の電極の伸びを低減するとともに、電極の容量低下を抑制し、高容量の二次電池を提供する。

【解決手段】 繊維状構造または網目構造を有する多空隙金属層に、加圧成型される際に前記多空隙金属層の伸びを防止又は低減する金属箔、金属板、金属穿孔板などの二次元構造の金属製基体を接合させた集電体を有し、前記多空隙金属層内の空隙に電池活物質を含む合剤を保持する二次電池用電極。



1: 二次元構造の金属製基体
2: 多空隙金属層
3: 端子接続部

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多空隙金属層に二次元構造の金属製基体を接合させた集電体を有し、前記多空隙金属層内の空隙に電池活物質を含む合剤を保持する二次電池用電極。

【請求項2】 多空隙金属層に、加圧成型される際に前記多空隙金属層の伸びを防止又は低減する金属製基体を接合させた集電体を有し、前記多空隙金属層内の空隙に電池活物質を含む合剤を保持する二次電池用電極。

【請求項3】 請求項1又は2において、金属性基体の両面に多空隙金属層が接合されている二次電池用電極。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかにおいて、多空隙金属層の空隙率が85%以上である二次電池用電極。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかにおいて、金属性基体は金属箔、金属板または金属穿孔板からなり、金属穿孔板である時はその孔内にも前記合剤がある二次電池用電極。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかにおいて、合剤の高密度が該合剤の真密度の70%以上の値である二次電池用電極。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかにおいて、電極の加圧成型の前後における該電極の伸び率が10%以下である二次電池用電極。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかにおいて、多空隙金属層または金属性基体がステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、銅またはチタンからなる二次電池用電極。

【請求項9】 請求項1～8のいずれかにおいて、多空隙金属層の厚さが5mm以下であり、金属性基体の厚さが0.5mm以下である二次電池用電極。

【請求項10】 正極、負極および電解質を有する二次電池であって、正極と負極の少なくとも一方は請求項1～9のいずれかに記載の電極であることを特徴とする二次電池。

【請求項11】 請求項10において、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、鉄酸リチウムまたはスピネル型マンガン酸化物のうち少なくとも1種類の酸化物を含む合剤を保持する正極と、リチウムを電気化学的に挿入及び脱離可能な天然黒鉛、メソフェーズ炭素、非晶質黒鉛、膨張黒鉛、リチウムと合金化可能な金属あるいは合金を有する前記黒鉛、又はリチウムと合金化可能な金属または合金のうち少なくとも1種類を含む合剤を保持する負極と、6フッ化リン酸リチウム、6フッ化砒素酸リチウム、トリフルオロ酢酸リチウムまたは過塩素酸リチウムを含む電解質からなることを特徴とする二次電池。

【請求項12】 請求項10又は11において、角型電池容器に正極、負極、および電解質を収納したものであることを特徴とする二次電池。

【請求項13】 請求項10又は11記載の二次電池を複数備え、該二次電池を直列または並列に接続した組電

池からなることを特徴とする繰返し充電可能な電源。

【請求項14】 請求項10、11又は12記載の二次電池、または請求項13記載の電源を具備する二次電池利用機器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特にリチウム二次電池等の二次電池用電極、二次電池、その組電池をからなる繰返し充電可能な電源または二次電池利用機器に関する。

【0002】

【従来の技術】非水電解液二次電池の代表例であるリチウム二次電池は、リチウムイオン電池として既実用化され、ビデオカメラ、携帯用電話などのポータブル電気機器に利用されている。これらの電池の多くは円筒型であり、電池活物質を含有する合剤を、有孔金属板よりなる集電体にリチウム板を圧着したもの又は金属箔の表面に塗布したフィルム状電極を用いている。この電極とセパレータを捲回することによって、電極面積を大きくとり、高レート充放電を可能にしている。フィルム状電極の捲回は比較的容易であるため、捲回式円筒型電池の構造に関する公知例は数多い（特開昭60-109173号公報、特開平1-272049号公報又は特開平5-74488号公報など）。

【0003】他方、角型電池は円筒型電池よりも無駄な空間なく配置できるので、組電池を利用した電源に有利である。角型電池の場合も、フィルム状電極を利用した捲回式電極群構造（特開平5-135780号公報）の他に、短冊形電極の積層式構造（特開平6-150974号公報）が考えられている。特に後者の方が、電池内部の体積に対する電極群の充填率が高い点で有利である。

【0004】積層式角型電池の容量が大きくなると、多数の正極と負極の位置を正確に合わせて積層する技術が必須になる。フィルム状電極は捲回式電池に有利であるが、電極が強固でないため、積層式電池には不向きである。集電体上の合剤塗布層を厚くすると、電極強度が改善されるが、充放電中に電池活物質が脱落しやすいことや、電池活物質の容量が低下するなどの問題が生じる。そこで、アルミニウム繊維からなる空隙の多い多孔質シートに正極活物質を保持させた電極（特開平6-196170号公報）、ニッケル金属多孔体に負極活物質を保持させた電極（特開平7-22021号公報）を用い、電極を厚膜化して、少ない積層数で電池を製造する方法が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記従来例の説明で述べたように、電極の積層枚数を減らすと、多数の電極の積層が容易になる。そのためには、電池活物質を含む合剤部分が厚くなっても良好な電気伝導性が得られるように、多孔質又は多空隙な金属層構造をもつ集電体の利用

3

が有効である。ところで、多空隙金属層へ多くの電池活物質を保持させるために、多空隙金属層の空隙率を90%以上にすると、多空隙構造を形成する金属繊維等の線径が小さくなり、平面方向に対する金属層の強度が弱くなる傾向がある。その結果、多空隙金属層へ電池活物質を保持させた電極をプレスすると、電極の伸びが発生し、所望の電極密度が得られなくなることがある。すなわち、電極が伸びると、次のような問題が生じる。加圧成型によって、多空隙金属層の網目構造が破壊されて、すなわち金属繊維等が切れることによって、また合剤も割れてその割れた部分が点在することにより集電体の抵抗値が増加する。さらに電極伸び率の増大とともに、多孔質金属層の細孔径も増加して、細孔内に保持されていた電池活物質が集電体より脱落し、機能しなくなる。

【0006】本発明の目的は、電極の容量低下を抑制しながら、電極強度を向上させることにより、電極の厚膜化を可能とする二次電池用電極、二次電池、その組電池をからなる繰返し充電可能な電源または二次電池利用機器を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上述の技術的課題に取り組んだ結果、繊維状構造または網目構造をもつ多空隙（多孔質）金属層に、金属箔、金属板、金属穿孔板などの二次元構造の金属性基体を接合させた集電体を開発し、加圧成型時にその金属性基体によって電極の伸びを抑制でき、上記課題を解決できた。

【0008】すなわち、本発明は、多空隙金属層に二次元構造の金属製基体を接合させた集電体を有し、前記多空隙金属層内の空隙に電池活物質を含む合剤を保持する二次電池用電極である。

【0009】また本願他の本発明は、多空隙金属層に、加圧成型される際に前記多空隙金属層の伸びを防止又は低減する金属製基体を接合させた集電体を有し、前記多空隙金属層内の空隙に電池活物質を含む合剤を保持する二次電池用電極である。

【0010】また本願他の本発明は、前記各発明において、金属性基体の両面に多空隙金属層が接合されている二次電池用電極である。

【0011】また本願他の本発明は、前記各発明において、多空隙金属層の空隙率が85%以上である二次電池用電極である。

【0012】また本願他の本発明は、前記各発明において、金属性基体は金属箔、金属板または金属穿孔板からなり、金属穿孔板である時はその孔内にも前記合剤がある二次電池用電極である。

【0013】また本願他の本発明は、前記各発明において、合剤の嵩密度が該合剤の真密度の70%以上の値である二次電池用電極である。

【0014】また本願他の本発明は、前記各発明において、電極の加圧成型の前後における該電極の伸び率が1

(3)

4

0%以下である二次電池用電極である。

【0015】また本願他の本発明は、前記各発明において、多空隙金属層または金属性基体がステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、銅またはチタンからなる二次電池用電極である。

【0016】また本願他の本発明は、前記各発明において、多空隙金属層の厚さが5mm以下であり、金属性基体の厚さが0.5mm以下である二次電池用電極である。

10 【0017】また本願他の本発明は、正極、負極および電解質を有する二次電池であって、正極と負極の少なくとも一方は前記いずれかの電極であることを特徴とする二次電池である。

【0018】また本願他の本発明は、前記二次電池において、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、鉄酸リチウムまたはスピネル型マンガン酸化物のうち少なくとも1種類の酸化物を含む合剤を保持する正極と、リチウムを電気化学的に挿入及び脱離可能な天然黒鉛、メソフェーズ炭素、非晶質黒鉛、膨張黒鉛、リチウムと合金化可能な金属あるいは合金を有する前記黒鉛、又はリチウムと合金化可能な金属または合金のうち少なくとも1種類を含む合剤を保持する負極と、6フッ化リン酸リチウム、6フッ化砒素酸リチウム、トリフルオロ酢酸リチウムまたは過塩素酸リチウムを含む電解質からなることを特徴とするものである。

【0019】また本願他の本発明は、前記各二次電池において、角型電池容器に正極、負極、および電解質を収納したものであることを特徴とするものである。

20 【0020】また本願他の本発明は、前記二次電池を複数備え、該二次電池を直列または並列に接続した組電池からなることを特徴とする繰返し充電可能な電源である。

【0021】また本願他の本発明は、前記いずれかの二次電池、または前記電源を具備する二次電池利用機器である。

【0022】ここで、多空隙金属層は、内部構造が繊維状または網目状であって、外観形状がシート状であれば、種類、製法に制限されない。以下では構造の異なる、多空隙金属層の作製方法について説明する。

40 【0023】繊維状構造をもつ多空隙金属層は、射出法や気相成長法によって作製した金属繊維を堆積し、加圧成型することにより得られる。フィルム状電極と同程度、あるいはそれ以上に多くの電池活物質を電極に保持させるために、多空隙金属層の空隙率（気孔率）は85%以上であることが望ましい。空隙率85%以上の多空隙金属層を得るためには、たとえば線径が20μm以下の極細繊維を用い、成型時の圧力を調節すればよい。リチウム二次電池の多空隙金属層に利用可能な金属は、正極にはニッケル、アルミニウム、ステンレス鋼などの耐腐食性金属、負極にはリチウムと合金化しない銅、ニッ

ケル、ステンレス鋼などが挙げられる。

【0024】他方、網目状構造をもつ多空隙金属層は、以下で例示する方法で製造することができる。リチウム二次電池用として利用可能な金属は、上述と同じである。金属塩の液相還元法、気相還元法、バルク金属の粉碎法などによって作製した金属粒子または繊維状金属粉末を、粗粉碎した高分子粒子と加圧成型し、高分子粒子のみを熱分解、または融解させることにより、網目状構造をもつ多空隙金属層が得られる。または、高分子粒子表面に気相熱分解法や無電解めっきなどによって金属を析出させ、高分子粉末のみを熱分解させてもよい。多空隙金属層の空隙率（気孔率）を85%以上にするためには、粒径0.1～1mmの高分子粒子を用い、高分子粒子の配合比と成型圧力を調節すればよい。分解性高分子あるいは低融点高分子の例として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ウレタン樹脂、ブタジエンゴム等がある。熱処理温度は材料に依存するが、金属溶解温度よりできるだけ低温が望ましく、一般的に300～800℃の範囲の温度を選択するのがよい。また焼結時のガス雰囲気は、金属の酸化を避けるために、真空または不活性ガス雰囲気が適している。

【0025】上記の方法で作製した多空隙金属層を金属箔に接触させ、該金属層と金属箔の間に通電し、溶接する。その他の接合方法として、超音波溶接、ろう付け、加熱溶着などがある。該金属層に接合する二次元構造の金属製基体には、金属板やそれに穿孔処理を施した金属穿孔板も使用可能である。多空隙金属層の厚さは、5mm以下、二次元構造の金属製基体の厚さは20～500μmの範囲であれば、両者を接合した集電体を用いた電極を加圧成型したとき、電極の伸びを10%以下に低減でき、所望の合剤密度が得られた。また、該二次元基体には多空隙金属層との接合ができれば薄い基体を用い、その両面に多空隙金属層を接合した集電体を使用する方が望ましい。その理由は、前記二次元基体の体積を小さくし、電池容量を大きくするためである。正極に利用可能な二次元金属製基体の材料は、アルミニウム、ステンレス鋼などである。また負極には、銅、ニッケル、ステンレス鋼、チタンなどが利用可能である。

【0026】本発明で検討したリチウム二次電池用正極活物質は、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、鉄酸リチウム、スピネル型マンガン酸化物である。これに黒鉛、メソフェーズ炭素、非晶質炭素、アセチレンブラックなどの導電性カーボン、バインダー、および有機溶媒を混合して正極合剤とし、ドクターブレード法、ディッピング法などによって、正極合剤を集電体の多空隙金属層内部へ塗り込み、合剤を乾燥する。

【0027】他方、負極活物質には、電気化学的にリチウムイオンを挿入・脱離可能な炭素、たとえば、黒鉛、メソフェーズ炭素、非晶質炭素、膨張黒鉛などが利用可能である。その他に、リチウムと合金化する金属または

合金、あるいは炭素粒子表面に金属を担持した材料が用いられる。上の正極と同様に、負極活物質にバインダーと有機溶媒を混合して合剤スラリーとし、この負極合剤を集電体の多空隙金属層内部へ塗り込み、乾燥する。

【0028】このように作製した正極と負極を加圧成型し、二次電池用電極として使用する。二次元構造の金属製基体は加圧成型しても伸びにくいので、本発明の集電体は、加圧成型時に多孔体の平面方向の伸びを抑制できる。電極の伸びを10%以下に抑制すると、加圧後の電極に保持される合剤の嵩密度は、合剤真密度の70%以上まで増加可能である。また、本発明は上記の電池活物質以外にも適用可能であり、負極にリチウム金属シートを用いてもよい。

【0029】本発明の正極と負極を加圧成型後に、それらを短冊状に切断し、両電極の間にポリプロピレンやポリエチレンからなるセパレータを挟み、積層する。この積層電極群を角型電池缶に収納し、電解液を注入後に電池蓋を取り付け、缶と蓋を溶接することにより、電池が完成する。使用可能な電解液はエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジメトキシエタンなどの有機溶媒に、6フッ化リン酸リチウム、6フッ化砒素酸リチウム、トリフルオロ酢酸リチウム、過塩素酸リチウムなどを溶解させた溶液が使用可能である。

【0030】本発明によって、電極の厚膜化と電極群の積層化が容易になるとともに、電池に占めるセパレータと集電体の体積を低減できるので、電池の容量が増大する。また本発明は、以下の理由で特に角型電池に有効である。本発明の電極では、電池活物質が集電体の3次元構造の中に取り囲まれているため、電池活物質の脱落が抑制される。そのため、電極群を締め付ける圧力を低減できるので、電池容器の肉厚を薄くして、電池の軽量化が図れる。さらに、複数個の本発明の角型リチウム二次電池を直列あるいは並列で接続し、限られた容積に収納するとき、円筒型電池と比較して、無駄な空間を極力小さくできる。したがって本発明は、角型電池からなる組電池電源のエネルギー密度を増大させるので、角型電池の需要度が高いパーソナルコンピュータ、ワードプロセッサなどの機器システム、あるいは産業用電源や電気自動車用電源などの軽量化が可能になる。

【0031】以上のように本発明の電極を用いることにより、電極の伸びを効果的に抑制できる。また、電極を厚くすることが可能なので、電池の高容量化と電極積層の簡易化が可能になる。そのため、本発明の電極は、角型電池に非常に有効である。

【0032】

【発明の実施の形態】

【実施の形態1】多空隙金属層としての多孔質アルミニウムは、平均粒径10μmのアルミニウム微粉末と、平均粒径1mmポリエチレン粒子を十分に混合し、ロール

7

プレス機を用いて加圧成型し、厚さ1mmのシートを作製した。これを窒素中600℃で加熱し、アルミニウム微粉末を焼結させた。また、多空隙金属層としての銅の多孔体は、無電解めっき法によって作製した。ウレタン樹脂をアルカリ性の硝酸銅溶液に浸漬し、ホルムアルデヒドを添加し、金属銅を樹脂表面に析出させた。これを加圧成型して厚さ1mmのシートを作り、窒素中600℃で加熱し、銅めっきを焼結させた。上述で作製したアルミニウムと銅の多孔体の空隙率は、ともに90%であった。

【0033】図1は、本実施の形態で用いた電極の外観図であり、左の図1(A)は二次元構造の金属製基体1の片面に多空隙金属層2を接合した集電体、右の図1

(B)は二次元構造の金属製基体1の両面に多空隙金属層2、4を接合した集電体を示す。(A)の場合、正極集電体は、厚さ50μm、縦幅45mm、横幅30mmの二次元構造の金属製基体1すなわちアルミニウム箔1の片面に、厚さ1mm、縦幅40mm、横幅30mmの多空隙金属層2すなわち多孔質アルミニウム2を電気溶接して作製した。上部に露出しているアルミニウム箔1の端から幅10mmを残して切り落とし、電極と電池蓋の端子溶接部3に利用した。同様に、厚さ50μm、縦幅45mm、横幅30mmのアルミニウム箔1の両面に、厚さ1mm、縦幅40mm、横幅30mmの多孔質アルミニウム2、4を電気溶接し、同一寸法で端子溶接部を加工した。

【0034】これらの2種類の集電体の多空隙金属層に、コバルト酸リチウム、天然黒鉛、ポリフッ化ビニリデンを1-メチル-2-ピロリドンで混合したスラリーよりなる合剤を塗り込み、乾燥した。十分に1-メチル-2-ピロリドンを乾燥してから、正極重量を測定し、その値と集電体重量の差から集電体に充填された合剤重量を求めた。

【0035】正極をロールプレス機に通し、加圧成型した。正極の見かけ体積から、加圧前のアルミニウムの体積を差し引くことにより、合剤のみの体積を見積もった。先に求めた合剤重量を合剤体積で除し、加圧成型後の合剤密度を計算した。正極に保持された電池活物質の嵩密度は、プレス機のロール間隔を調節することにより制御した。

【0036】上述の2種類の正極と同様に、図1と同じ形状をもつ負極を作製した。負極集電体は、厚さ30μm、縦幅45mm、横幅30mmの二次元構造の金属製基体すなわち銅箔の両面に、厚さ1mm、縦幅40mm、横幅30mmの多空隙金属層すなわち多孔質銅を電気溶接して作製した。端子溶接部は、図1の形状に加工した。この集電体の多空隙金属層に、天然黒鉛とポリフッ化ビニリデンを1-メチル-2-ピロリドンで混合したスラリーよりなる合剤を塗り込み、乾燥した。十分に1-メチル-2-ピロリドンを乾燥してから、負極重量

(5)

8

を測定し、その値と集電体重量の差から集電体に充填された合剤重量を求めた。負極をロールプレス機に通し、加圧成型した。負極の見かけ体積から、加圧前の銅の体積を差し引くことにより、合剤のみの体積を見積もった。先に求めた合剤重量を合剤体積で除し、加圧成型後の合剤密度を計算した。

【0037】図2は、ロールプレス機のロール間隔と正極と負極の充填率の関係を示す。ただし、結果は二次元構造の金属製基体両面に多孔体すなわち多空隙金属層を接合した結果である。充填率は、合剤の真密度に対する嵩密度である。本発明の正極は、アルミニウム多孔体の接合枚数に関係なく、ロール間隔0.4mm以下で、充填率が70%以上になった。また負極の場合も、ロール間隔0.4mm以下で、充填率が70%以上になった。正極と負極の最大合剤嵩密度は、それぞれ3.2g/cm³、1.6g/cm³であった。

【0038】〔比較例1〕本比較例では、実施の形態1で用いた同一仕様の多孔質アルミニウムを、アルミニウム箔と接合することなく用いた。多孔質アルミニウムを厚さ1mm、縦45mm、横30mmに切断し、その上部5mmを加圧した。その加圧部分の端から幅10mmを残して、上部すべてを切り落とし、電極と電池蓋の端子溶接部に利用した。この集電体の外観形状は、図1と同じである。使用したアルミニウム多孔体は、実施の形態1と同じ製法で作製し、その空隙率は90%である。この集電体に、コバルト酸リチウム、天然黒鉛、ポリフッ化ビニリデンを1-メチル-2-ピロリドンで混合したスラリーを塗り込み、乾燥した。十分に1-メチル-2-ピロリドンを乾燥してから、正極重量を測定し、その値と集電体重量の差から集電体に充填された合剤重量を求めた。加圧成型前後における合剤密度の計算方法は、実施の形態1と同じである。正極に保持された電池活物質の嵩密度は、プレス機のロール間隔を調節することにより制御した。

【0039】上述の正極と同様に、負極を作製した。実施の形態1で用いた厚さ1mm、縦幅45mm、横幅30mmの多孔質銅の上部5mmを加圧成型した。上の正極集電体と同様に、プレス部分の端から幅10mmを残して切り落とし、電極と電池蓋の端子溶接部に利用した。使用した銅多孔体は、実施の形態1と同じ製法で作製し、その空隙率は90%である。この集電体に、天然黒鉛とポリフッ化ビニリデンを1-メチル-2-ピロリドンで混合したスラリーを塗り込み、乾燥した。十分に1-メチル-2-ピロリドンを乾燥してから、負極重量を測定し、その値と集電体重量の差から集電体に充填された合剤重量を求めた。加圧成型前後における合剤密度の計算方法は、実施の形態1と同じである。

【0040】図2に、ロールプレス機のロール間隔と比較例1で作製した正極と負極の充填率の関係も示した。本比較例1電極は、ロール間隔0.6mm以下で、充填

率が50~60%の範囲よりも増大しなくなった。正極と負極の最大合剤嵩密度は、それぞれ 2.0 g/cm^3 、 1.0 g/cm^3 であった。したがって、実施の形態1の電極の方が比較例1より電池活物質の高密度充填に有利になることがわかった。

【0041】〔実施の形態2〕実施の形態1で用いたアルミニウム箔1の代わりに、厚さ $20\mu\text{m}$ 、縦幅 45 mm 、横幅 30 mm ステンレス鋼板1、および同じ寸法のステンレス鋼板に直径 2 mm の穿孔を 5 mm 間隔で開けたステンレス鋼穿孔板1の2種類の二次元基体を用い、それぞれの両面に、実施の形態1と同一仕様のアルミニウム多孔体を接合した。これら2種類の集電体の上部において、端から幅 10 mm を残して切り落とし、電極と電池蓋の端子溶接部3に利用した。この集電体に、実施の形態1と同じ仕様の正極スラリーを塗り込み、乾燥した。十分に1-メチル-2-ピロリドンで乾燥してから、正極をロールプレス機に通し、加圧成型した。本実施の形態の電極の場合、ステンレス鋼がアルミニウムより延びにくいので、二次元基体の厚さを薄くでき、ロール間隔 0.3 mm 以下で、正極合剤の充填率が70%以上、正極の最大合剤嵩密度は 3.2 g/cm^3 を得た。

【0042】〔実施の形態3〕実施の形態1と同一仕様の多孔質アルミニウムを、厚さ $50\mu\text{m}$ 、縦幅 45 mm 、横幅 30 mm のアルミニウム箔、あるいは厚さ $50\mu\text{m}$ 、縦幅 45 mm 、横幅 30 mm 、穿孔径 1 mm の穿孔済みアルミニウム箔の両面に電気溶接した。図1

(B)のように、上部に露出しているアルミニウム箔の端から幅 10 mm を残して切り落とし、電極と電池蓋の端子溶接部に利用した。この集電体に、コバルト酸リチウム、天然黒鉛、ポリフッ化ビニリデンを1-メチル-2-ピロリドンで混合したスラリーを塗り込み、乾燥した。十分に1-メチル-2-ピロリドンで乾燥してから、正極重量を測定し、その値と集電体重量の差から集電体に充填された合剤重量を求めた。正極をロールプレス機に通し、加圧成型した。正極の見かけ体積から、加圧前のアルミニウムの体積を差し引くことにより、合剤のみの体積を見積もった。先に求めた合剤重量を合剤体積で除し、加圧成型後の合剤密度を計算した。正極に保持された電池活物質の嵩密度は、プレス機のロール間隔を調節することにより制御した。

【0043】ロールプレス機により正極を加圧成型する際、ロールの回転方向に正極の延びが認められた。図3は、ロールプレス機のロール間隔と正極の延び率の関係を示す。延び率は、成型前後におけるロール回転方向に沿った正極長さの比である。本発明の正極は、ロール間隔 0.2 mm 以下であっても、延び率が10%以下になった。

【0044】実施の形態1と同じ条件、同じ仕様で作成した本発明の負極は、本発明の正極よりも延び率が小さくなった。この理由は、負極に用いた銅の強度が、アル

ミニウムよりも強いと思われる。

【0045】〔比較例2〕比較例1で作製した正極を、実施の形態3と同様に加圧成型し、正極の延び率を測定した。その結果を図3に示した。比較例2の正極は、実施の形態3の正極よりも2倍以上も延びやすいことがわかった。また比較例2の負極も、実施の形態2の負極よりも延び率が高かった。以上の結果から、本発明の電極は、加圧成型時の延びを効果的に低減できた。

【0046】〔実施の形態4〕実施の形態1と同様に、アルミニウムと銅の二次元基体の両面に、多孔質アルミニウムまたは多孔質銅を電気溶接した集電体を用いて、本発明の正極と負極を作製した。正極と負極の合剤組成は、実施の形態1で使用したものと同一である。これらの電極をロールプレス機で加圧成型した。作製した正極と負極の合剤密度は、それぞれ 2.7 g/cm^3 、 1.3 g/cm^3 とした。正極と負極の間に、厚さ $25\mu\text{m}$ のポリエチレン製微孔フィルムを挟んで積層し、正極9枚、負極10枚からなる電極群を作製した。正極と負極の端子溶接部のそれぞれを、電池蓋の下方に取付けた端子部に溶接し、電極群と蓋を高さ 50 mm 、幅 35 mm 、厚さ 10 mm のステンレス鋼製電池缶9に収納した。電池蓋8と缶9の接合部をレーザー溶接して、図4に示した角型リチウム二次電池を完成した。この電池の外部に正極端子6、負極端子7、安全弁5がある。この電池の出力電圧、設計容量は、それぞれ 3.6 V 、 1460 mAh であり、 300 Wh/l 、 140 Wh/kg のエネルギー密度が得られた。

【0047】上限と下限の終止電圧をそれぞれ 4.2 V 、 2.5 V として、 500 mA の定電流で充放電試験をおこなった。サイクル数と放電容量の関係を、図5に示す。本発明の電極を用いた電池は、安定したサイクル寿命をもち、400サイクル時でも初期の95%以上の容量を保持した。

【0048】〔比較例3〕比較例1と同一仕様の集電体を用いて、比較例3の正極と負極を作製した。各電極の合剤密度は、それぞれ 2.0 g/cm^3 、 1.0 g/cm^3 とした。正極と負極の間に、厚さ $25\mu\text{m}$ のポリエチレン製多孔質シートを挟んで積層し、正極8枚、負極9枚からなる電極群を作製した。正極と負極の端子溶接部のそれぞれを、電池蓋の下方に取付けた端子部に溶接し、電極群と蓋を高さ 50 mm 、幅 35 mm 、厚さ 10 mm のステンレス鋼製電池缶に収納した。電池蓋と缶の接合部をレーザー溶接して、図4に示した電池を完成した。

【0049】上限と下限の終止電圧をそれぞれ 4.2 V 、 2.5 V として、 500 mA の定電流で充放電試験をおこなった。サイクル数と放電容量の関係を、図5に示す。比較例1の電極の合剤密度は、実施の形態4で使



さくなくなった。また、電極密度が低いことに起因する電池活物質間の集電性の劣化のため、比較例3の電池容量も、サイクル数とともに低下した。400サイクル時の容量値は、初期容量の86%であった。したがって、本発明の電極を利用することにより、電池の容量低下を大幅に改善できることが明らかになった。

【0050】〔実施の形態5〕図6は、4個の角型リチウム二次電池からなる組電池パックである。実施の形態4と同一仕様の角型電池9を4個作製し、それらの電池を組電池パック容器10に収納した。各電池をIC回路をもつ配線基板11に接続し、4直列2並列の組電池を組み立てた。電池パックからの出力は、容器10の底面に取り付けた外部正極端子12と外部負極端子14から得られる。外部端子13はコモン端子である。この電池パックの出力電圧、容量はそれぞれ14.4V、2.9Ahであり、205Wh/l、100Wh/kgのエネルギー密度が得られた。本実施の形態で使用した角型電池と同じ容量、かつ同じエネルギー密度の円筒型電池を使用した場合と比較すると、体積エネルギー密度で円筒型電池の約1.5倍、重量エネルギー密度で円筒型電池の約1.2倍の向上ができた。

【0051】〔実施の形態6〕図7は、実施の形態5の組電池パックの電源15を、パーソナルコンピュータまたはワードプロセッサのキーボード部16の底面に組み込んだ例である。この電源15によって、パーソナルコンピュータまたはワードプロセッサのディスプレイ17の表示とフロッピーディスクのドライブ15の運転に利用できる。本発明のパーソナルコンピュータまたはワードプロセッサは、従来のニッケル-カドミウム角型電池、円筒型リチウム二次電池よりも、1/1.5~1/2まで小型化、軽量化が図れた。

【0052】

【発明の効果】本発明の電極を用いると、電極合剤の高密度を増加でき、電極の伸びも低減できる。そのため、電池の高容量化、長寿命化が可能になる。また、電極枚数を低減できるので、電池の積層が容易になる。

【図面の簡単な説明】



【図1】本発明に係る二次電池用電極を示し、(A)と(B)はそれぞれ異なる実施の形態を示す斜視図である。

【図2】ロールプレス機のロール間隔と実施の形態1および比較例1の電極合剤の真密度に対する嵩密度の関係を示す図である。

【図3】ロールプレス機のロール間隔と実施の形態2および比較例2の電極伸び率の関係を示す図である。

【図4】本発明に係る角型リチウム二次電池の斜視図である。

【図5】本発明の角型リチウム二次電池と比較例3の角型リチウム二次電池の充放電サイクル数と電池容量の関係を示す図である。

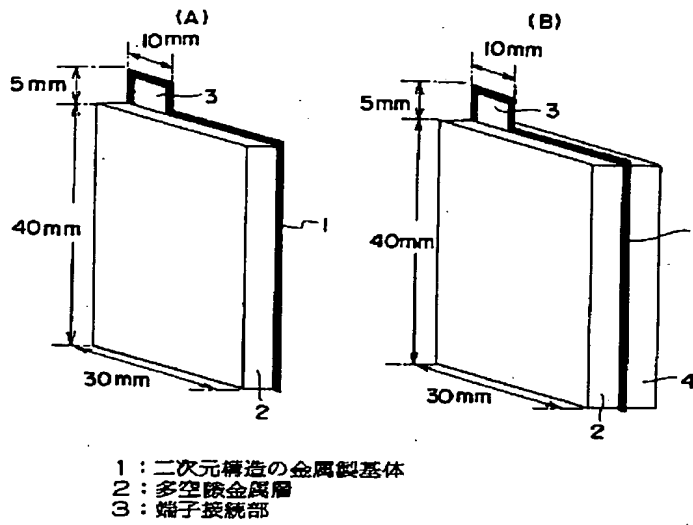
【図6】本発明の角型リチウム二次電池を4直列2並列で接続した組電池パックを示す斜視図である。

【図7】本発明の組電池パックを装着したパーソナルコンピュータまたはワードプロセッサを示す斜視図である。

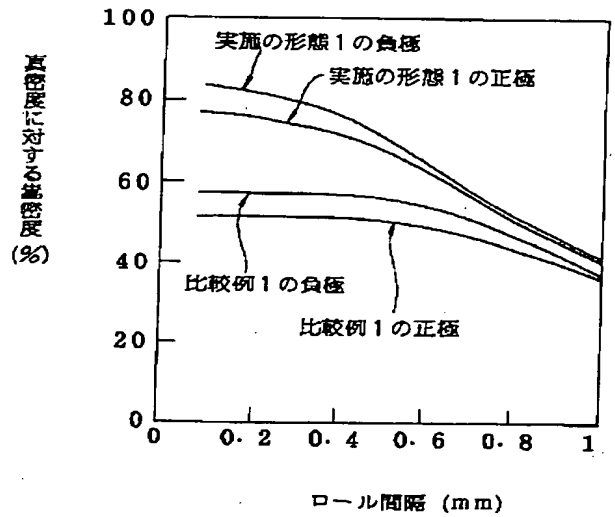
【符号の説明】

- | | |
|----|----------|
| 1 | 二次元基体 |
| 2 | 多空隙金属層 |
| 3 | 電極端子溶接部 |
| 4 | 多空隙金属層 |
| 5 | 安全弁 |
| 6 | 正極外部端子 |
| 7 | 負極外部端子 |
| 8 | 電池蓋 |
| 9 | 電池容器 |
| 10 | 組電池パック容器 |
| 11 | IC制御パネル |
| 12 | 外部正極端子 |
| 13 | コモン端子 |
| 14 | 外部負極端子 |
| 15 | 組電池パック |
| 16 | キーボード部 |
| 17 | ディスプレイ |

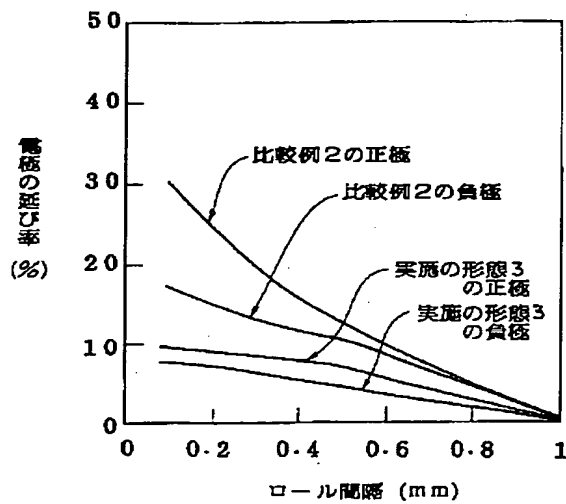
【図1】



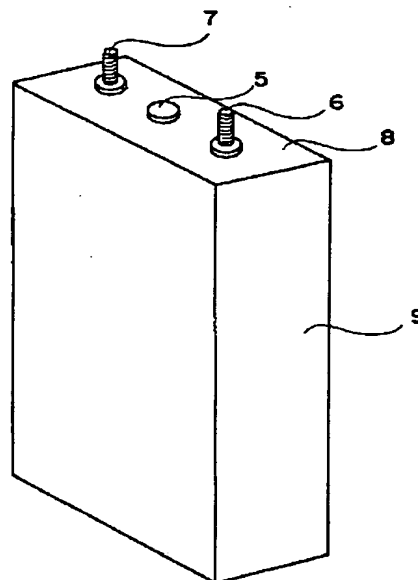
【図2】



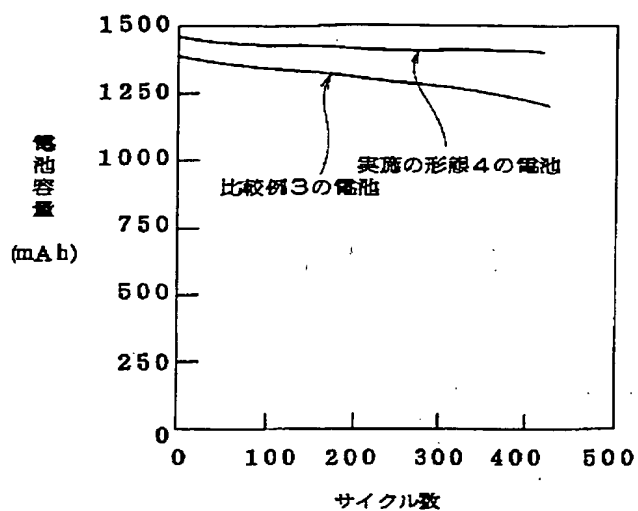
【図3】



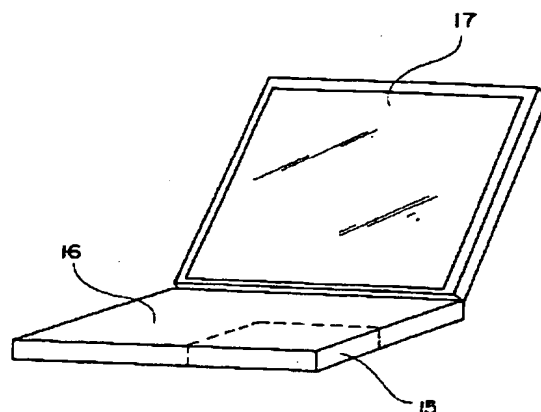
【図4】



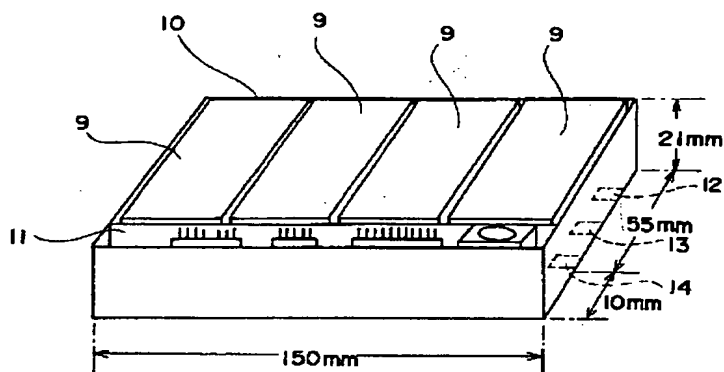
【図5】



【図7】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

H01M 4/80

10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

H01M 4/80

10/40

技術表示箇所

C

Z

(72) 発明者 武内 静士

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 村中 康

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 堀場 達雄

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09161806 A**(43) Date of publication of application: **20.06.97**

(51) Int. Cl.

H01M 4/70
H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 4/66
H01M 4/80
H01M 10/40

(21) Application number: **07324590**(22) Date of filing: **13.12.95**(71) Applicant: **HITACHI LTD HITACHI CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **NISHIMURA KATSUNORI**
HONBOU HIDETOSHI
TAKEUCHI SEIJI
MURANAKA TADASHI
HORIBA TATSUO

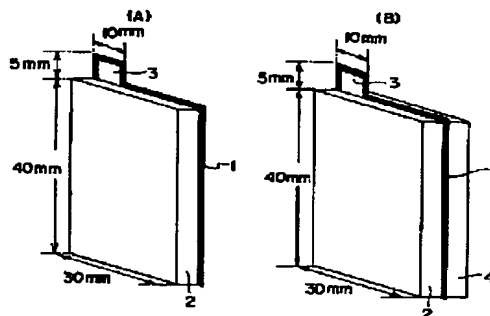
(54) **SECONDARY BATTERY ELECTRODE, OR SECONDARY BATTERY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve electrode strength while restraining the capacity lowering of an electrode, by joining the metallic base of two-dimensional structure to a multi-void metallic later, to form an current collector to fill a void in the multi-void metallic later with a mixture including battery active material.

SOLUTION: In this secondary battery electrode, a current collector, to which the metallic base 1 of two-dimensional structure is joined, is quipped on a multi- void metallic layer 2 or 2 and 4; and voids in the metallic layers 2 and 4 are filled with mixtures including battery active material. The void ratio of the metallic layers 2 and 4 are preferably 85% or more. The base 1 is formed of metallic foil, and a metallic plate or a metallic boring plate. The metallic layers 2 and 4 or the base 1 is formed of stainless steel, nickel, aluminum, copper, or titanium. The elongation percentage of the electrode before and after press molding the electrode is 10% or less.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-161806

(43) 公開日 平成9年(1997)6月20日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/70		H 0 1 M	4/70 Z
	4/02			4/02 C
				D
	4/58		4/58	
	4/66		4/66	A
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 9 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-324590

(22) 出願日 平成7年(1995)12月13日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 西村 勝憲

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 本俣 英利

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 弁理士 鶴沼 辰之

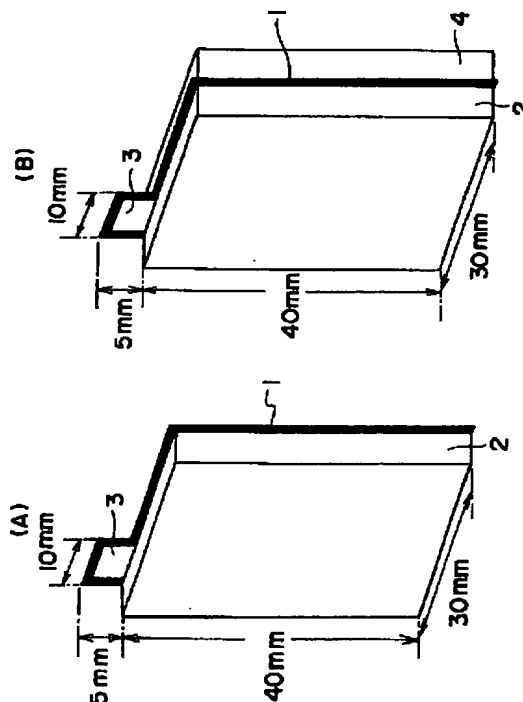
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池用電極又は二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電極の加圧成型時の電極の伸びを低減するとともに、電極の容量低下を抑制し、高容量の二次電池を提供する。

【解決手段】 繊維状構造または網目構造を有する多空隙金属層に、加圧成型される際に前記多空隙金属層の伸びを防止又は低減する金属箔、金属板、金属穿孔板などの二次元構造の金属製基体を接合させた集電体を有し、前記多空隙金属層内の空隙に電池活物質を含む合剤を保持する二次電池用電極。



1: 二次元構造の金属製基体
2: 多空隙金属層
3: 端子接続部

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多空隙金属層に二次元構造の金属製基体を接合させた集電体を有し、前記多空隙金属層内の空隙に電池活物質を含む合剤を保持する二次電池用電極。

【請求項 2】 多空隙金属層に、加圧成型される際に前記多空隙金属層の伸びを防止又は低減する金属製基体を接合させた集電体を有し、前記多空隙金属層内の空隙に電池活物質を含む合剤を保持する二次電池用電極。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 において、金属性基体の両面に多空隙金属層が接合されている二次電池用電極。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれかにおいて、多空隙金属層の空隙率が 85% 以上である二次電池用電極。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれかにおいて、金属性基体は金属箔、金属板または金属穿孔板からなり、金属穿孔板である時はその孔内にも前記合剤がある二次電池用電極。

【請求項 6】 請求項 1～5 のいずれかにおいて、合剤の高密度が該合剤の真密度の 70% 以上の値である二次電池用電極。

【請求項 7】 請求項 1～6 のいずれかにおいて、電極の加圧成型の前後における該電極の伸び率が 10% 以下である二次電池用電極。

【請求項 8】 請求項 1～7 のいずれかにおいて、多空隙金属層または金属性基体がステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、銅またはチタンからなる二次電池用電極。

【請求項 9】 請求項 1～8 のいずれかにおいて、多空隙金属層の厚さが 5 mm 以下であり、金属性基体の厚さが 0.5 mm 以下である二次電池用電極。

【請求項 10】 正極、負極および電解質を有する二次電池であって、正極と負極の少なくとも一方は請求項 1～9 のいずれかに記載の電極であることを特徴とする二次電池。

【請求項 11】 請求項 10 において、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、鉄酸リチウムまたはスピネル型マンガン酸化物のうち少なくとも 1 種類の酸化物を含む合剤を保持する正極と、リチウムを電気化学的に挿入及び脱離可能な天然黒鉛、メソフェーズ炭素、非晶質黒鉛、膨張黒鉛、リチウムと合金化可能な金属あるいは合金を有する前記黒鉛、又はリチウムと合金化可能な金属または合金のうち少なくとも 1 種類を含む合剤を保持する負極と、6 フッ化リン酸リチウム、6 フッ化砒素酸リチウム、トリフルオロ酢酸リチウムまたは過塩素酸リチウムを含む電解質からなることを特徴とする二次電池。

【請求項 12】 請求項 10 又は 11 において、角型電池容器に正極、負極、および電解質を収納したものであることを特徴とする二次電池。

【請求項 13】 請求項 10 又は 11 記載の二次電池を複数備え、該二次電池を直列または並列に接続した組電

池からなることを特徴とする繰返し充電可能な電源。

【請求項 14】 請求項 10、11 又は 12 記載の二次電池、または請求項 13 記載の電源を具備する二次電池利用機器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特にリチウム二次電池等の二次電池用電極、二次電池、その組電池をからなる繰返し充電可能な電源または二次電池利用機器に関する。

【0002】

【従来の技術】非水電解液二次電池の代表例であるリチウム二次電池は、リチウムイオン電池として既に実用化され、ビデオカメラ、携帯用電話などのポータブル電気機器に利用されている。これらの電池の多くは円筒型であり、電池活物質を含有する合剤を、有孔金属板よりなる集電体にリチウム板を圧着したもの又は金属箔の表面に塗布したフィルム状電極を用いている。この電極とセパレータを捲回することによって、電極面積を大きくとり、高レート充放電を可能にしている。フィルム状電極の捲回は比較的容易であるため、捲回式円筒型電池の構造に関する公知例は数多い（特開昭60-109173号公報、特開平1-272049号公報又は特開平5-74488号公報など）。

【0003】他方、角型電池は円筒型電池よりも無駄な空間なく配置できるので、組電池を利用した電源に有利である。角型電池の場合も、フィルム状電極を利用した捲回式電極群構造（特開平5-135780号公報）の他に、短冊形電極の積層式構造（特開平6-150974号公報）が考えられている。特に後者の方が、電池内部の体積に対する電極群の充填率が高い点で有利である。

【0004】積層式角型電池の容量が大きくなると、多数の正極と負極の位置を正確に合わせて積層する技術が必須になる。フィルム状電極は捲回式電池に有利であるが、電極が強固でないため、積層式電池には不向きである。集電体上の合剤塗布層を厚くすると、電極強度が改善されるが、充放電中に電池活物質が脱落しやすいことや、電池活物質の容量が低下するなどの問題が生じる。そこで、アルミニウム繊維からなる空隙の多い多孔質シートに正極活物質を保持させた電極（特開平6-196170号公報）、ニッケル金属多孔体に負極活物質を保持させた電極（特開平7-22021号公報）を用い、電極を厚膜化して、少ない積層数で電池を製造する方法が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記従来例の説明で述べたように、電極の積層枚数を減らすと、多数の電極の積層が容易になる。そのためには、電池活物質を含む合剤部分が厚くなっても良好な電気伝導性が得られるように、多孔質又は多空隙な金属層構造をもつ集電体の利用

10

20

30

40

50

THIS PAGE BLANK (USPTO)

が有効である。ところで、多空隙金属層へ多くの電池活物質を保持させるために、多空隙金属層の空隙率を90%以上にすると、多空隙構造を形成する金属繊維等の線径が小さくなり、平面方向に対する金属層の強度が弱くなる傾向がある。その結果、多空隙金属層へ電池活物質を保持させた電極をプレスすると、電極の伸びが発生し、所望の電極密度が得られなくなることがある。すなわち、電極が伸びると、次のような問題が生じる。加圧成型によって、多空隙金属層の網目構造が破壊されて、すなわち金属繊維等が切れることによって、また合剤も割れてその割れた部分が点在することにより集電体の抵抗値が増加する。さらに電極伸び率の増大とともに、多孔質金属層の細孔径も増加して、細孔内に保持されていた電池活物質が集電体より脱落し、機能しなくなる。

【0006】本発明の目的は、電極の容量低下を抑制しながら、電極強度を向上させることにより、電極の厚膜化を可能とする二次電池用電極、二次電池、その組電池をからなる繰返し充電可能な電源または二次電池利用機器を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上述の技術的課題に取り組んだ結果、繊維状構造または網目構造をもつ多空隙（多孔質）金属層に、金属箔、金属板、金属穿孔板などの二次元構造の金属性基体を接合させた集電体を開発し、加圧成型時にその金属性基体によって電極の伸びを抑制でき、上記課題を解決できた。

【0008】すなわち、本発明は、多空隙金属層に二次元構造の金属製基体を接合させた集電体を有し、前記多空隙金属層内の空隙に電池活物質を含む合剤を保持する二次電池用電極である。

【0009】また本願他の本発明は、多空隙金属層に、加圧成型される際に前記多空隙金属層の伸びを防止又は低減する金属製基体を接合させた集電体を有し、前記多空隙金属層内の空隙に電池活物質を含む合剤を保持する二次電池用電極である。

【0010】また本願他の本発明は、前記各発明において、金属性基体の両面に多空隙金属層が接合されている二次電池用電極である。

【0011】また本願他の本発明は、前記各発明において、多空隙金属層の空隙率が85%以上である二次電池用電極である。

【0012】また本願他の本発明は、前記各発明において、金属性基体は金属箔、金属板または金属穿孔板からなり、金属穿孔板である時はその孔内にも前記合剤がある二次電池用電極である。

【0013】また本願他の本発明は、前記各発明において、合剤の嵩密度が該合剤の真密度の70%以上の値である二次電池用電極である。

【0014】また本願他の本発明は、前記各発明において、電極の加圧成型の前後における該電極の伸び率が1

0%以下である二次電池用電極である。

【0015】また本願他の本発明は、前記各発明において、多空隙金属層または金属性基体がステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、銅またはチタンからなる二次電池用電極である。

【0016】また本願他の本発明は、前記各発明において、多空隙金属層の厚さが5mm以下であり、金属性基体の厚さが0.5mm以下である二次電池用電極である。

10 【0017】また本願他の本発明は、正極、負極および電解質を有する二次電池であって、正極と負極の少なくとも一方は前記いずれかの電極であることを特徴とする二次電池である。

20 【0018】また本願他の本発明は、前記二次電池において、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、鉄酸リチウムまたはスピネル型マンガン酸化物のうち少なくとも1種類の酸化物を含む合剤を保持する正極と、リチウムを電気化学的に挿入及び脱離可能な天然黒鉛、メソフェーズ炭素、非晶質黒鉛、膨張黒鉛、リチウムと合金化可能な金属あるいは合金を有する前記黒鉛、又はリチウムと合金化可能な金属または合金のうち少なくとも1種類を含む合剤を保持する負極と、6フッ化リン酸リチウム、6フッ化砒素酸リチウム、トリフルオロ酢酸リチウムまたは過塩素酸リチウムを含む電解質からなることを特徴とするものである。

【0019】また本願他の本発明は、前記各二次電池において、角型電池容器に正極、負極、および電解質を収納したものであることを特徴とするものである。

30 【0020】また本願他の本発明は、前記二次電池を複数備え、該二次電池を直列または並列に接続した組電池からなることを特徴とする繰返し充電可能な電源である。

【0021】また本願他の本発明は、前記いずれかの二次電池、または前記電源を具備する二次電池利用機器である。

【0022】ここで、多空隙金属層は、内部構造が繊維状または網目状であって、外観形状がシート状であれば、種類、製法に制限されない。以下では構造の異なる多空隙金属層の作製方法について説明する。

40 【0023】繊維状構造をもつ多空隙金属層は、射出法や気相成長法によって作製した金属繊維を堆積し、加圧成型することにより得られる。フィルム状電極と同程度、あるいはそれ以上に多くの電池活物質を電極に保持させるために、多空隙金属層の空隙率（気孔率）は85%以上であることが望ましい。空隙率85%以上の多空隙金属層を得るためには、たとえば線径が20μm以下の極細繊維を用い、成型時の圧力を調節すればよい。リチウム二次電池の多空隙金属層に利用可能な金属は、正極にはニッケル、アルミニウム、ステンレス鋼などの耐腐食性金属、負極にはリチウムと合金化しない銅、ニッ

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ケル、ステンレス鋼などが挙げられる。

【0024】他方、網目状構造をもつ多空隙金属層は、以下で例示する方法で製造することができる。リチウム二次電池用として利用可能な金属は、上述と同じである。金属塩の液相還元法、気相還元法、パルク金属の粉碎法などによって作製した金属粒子または繊維状金属粉末を、粗粉碎した高分子粒子と加圧成型し、高分子粒子のみを熱分解、または融解させることにより、網目状構造をもつ多空隙金属層が得られる。または、高分子粒子表面に気相熱分解法や無電解めっきなどによって金属を析出させ、高分子粉末のみを熱分解させてもよい。多空隙金属層の空隙率（気孔率）を85%以上にするためには、粒径0.1～1mmの高分子粒子を用い、高分子粒子の配合比と成型圧力を調節すればよい。分解性高分子あるいは低融点高分子の例として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ウレタン樹脂、ブタジエンゴム等がある。熱処理温度は材料に依存するが、金属溶解温度よりもできるだけ低温が望ましく、一般的に300～800℃の範囲の温度を選択するのがよい。また焼結時のガス雰囲気は、金属の酸化を避けるために、真空または不活性ガス雰囲気が適している。

【0025】上記の方法で作製した多空隙金属層を金属箔に接触させ、該金属層と金属箔の間に通電し、溶接する。その他の接合方法として、超音波溶接、ろう付け、加熱溶着などがある。該金属層に接合する二次元構造の金属製基体には、金属板やそれに穿孔処理を施した金属穿孔板も使用可能である。多空隙金属層の厚さは、5mm以下、二次元構造の金属製基体の厚さは20～500μmの範囲であれば、両者を接合した集電体を用いた電極を加圧成型したとき、電極の伸びを10%以下に低減でき、所望の合剤密度が得られた。また、該二次元基体には多空隙金属層との接合ができれば薄い基体を用い、その両面に多空隙金属層を接合した集電体を使用する方が望ましい。その理由は、前記二次元基体の体積を小さくし、電池容量を大きくするためである。正極に利用可能な二次元金属製基体の材料は、アルミニウム、ステンレス鋼などである。また負極には、銅、ニッケル、ステンレス鋼、チタンなどが利用可能である。

【0026】本発明で検討したリチウム二次電池用正極活物質は、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、鉄酸リチウム、スピネル型マンガン酸化物である。これに黒鉛、メソフェーズ炭素、非晶質炭素、アセチレンブラックなどの導電性カーボン、バインダー、および有機溶媒を混合して正極合剤とし、ドクターブレード法、ディッピング法などによって、正極合剤を集電体の多空隙金属層内部へ塗り込み、合剤を乾燥する。

【0027】他方、負極活物質には、電気化学的にリチウムイオンを挿入・脱離可能な炭素、たとえば、黒鉛、メソフェーズ炭素、非晶質炭素、膨張黒鉛などが利用可能である。その他に、リチウムと合金化する金属または

合金、あるいは炭素粒子表面に金属を担持した材料が用いられる。上の正極と同様に、負極活物質にバインダーと有機溶媒を混合して合剤スラリーとし、この負極合剤を集電体の多空隙金属層内部へ塗り込み、乾燥する。

【0028】このように作製した正極と負極を加圧成型し、二次電池用電極として使用する。二次元構造の金属製基体は加圧成型しても伸びにくいので、本発明の集電体は、加圧成型時に多孔体の平面方向の伸びを抑制できる。電極の伸びを10%以下に抑制すると、加圧後の電極に保持される合剤の嵩密度は、合剤真密度の70%以上まで増加可能である。また、本発明は上記の電池活物質以外にも適用可能であり、負極にリチウム金属シートを用いてもよい。

【0029】本発明の正極と負極を加圧成型後に、それらを短冊状に切断し、両電極の間にポリプロピレンやポリエチレンからなるセパレータを挟み、積層する。この積層電極群を角型電池缶に収納し、電解液を注入後に電池蓋を取り付け、缶と蓋を溶接することにより、電池が完成する。使用可能な電解液はエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジメトキシエタンなどの有機溶媒に、6フッ化リン酸リチウム、6フッ化砒素酸リチウム、トリフルオロ酢酸リチウム、過塩素酸リチウムなどを溶解させた溶液が使用可能である。

【0030】本発明によって、電極の厚膜化と電極群の積層化が容易になるとともに、電池に占めるセパレータと集電体の体積を低減できるので、電池の容量が増大する。また本発明は、以下の理由で特に角型電池に有効である。本発明の電極では、電池活物質が集電体の3次元構造の中に取り囲まれているため、電池活物質の脱落が抑制される。そのため、電極群を締め付ける圧力を低減できるので、電池容器の肉厚を薄くして、電池の軽量化が図れる。さらに、複数の本発明の角型リチウム二次電池を直列あるいは並列で接続し、限られた容積に収納するとき、円筒型電池と比較して、無駄な空間を極力小さくできる。したがって本発明は、角型電池からなる組電池電源のエネルギー密度を増大させるので、角型電池の需要度が高いパーソナルコンピュータ、ワードプロセッサなどの機器システム、あるいは産業用電源や電気自動車用電源などの軽量化が可能になる。

【0031】以上のように本発明の電極を用いることにより、電極の伸びを効果的に抑制できる。また、電極を厚くすることが可能なので、電池の高容量化と電極積層の簡易化が可能になる。そのため、本発明の電極は、角型電池に非常に有効である。

【0032】

【発明の実施の形態】

【実施の形態1】多空隙金属層としての多孔質アルミニウムは、平均粒径10μmのアルミニウム微粉末と、平均粒径1mmポリエチレン粒子を十分に混合し、ロール

THIS PAGE BLANK (USPTO)

プレス機を用いて加圧成型し、厚さ1mmのシートを作製した。これを窒素中600℃で加熱し、アルミニウム微粉末を焼結させた。また、多空隙金属層としての銅の多孔体は、無電解めっき法によって作製した。ウレタン樹脂をアルカリ性の硝酸銅溶液に浸漬し、ホルムアルデヒドを添加し、金属銅を樹脂表面に析出させた。これを加圧成型して厚さ1mmのシートを作り、窒素中600℃で加熱し、銅めっきを焼結させた。上述で作製したアルミニウムと銅の多孔体の空隙率は、ともに90%であった。

【0033】図1は、本実施の形態で用いた電極の外観図であり、左の図1(A)は二次元構造の金属製基体1の片面に多空隙金属層2を接合した集電体、右の図1

(B)は二次元構造の金属製基体1の両面に多空隙金属層2、4を接合した集電体を示す。(A)の場合、正極集電体は、厚さ50μm、縦幅45mm、横幅30mmの二次元構造の金属製基体1すなわちアルミニウム箔1の片面に、厚さ1mm、縦幅40mm、横幅30mmの多空隙金属層2すなわち多孔質アルミニウム2を電気溶接して作製した。上部に露出しているアルミニウム箔1の端から幅10mmを残して切り落とし、電極と電池蓋の端子溶接部3に利用した。同様に、厚さ50μm、縦幅45mm、横幅30mmのアルミニウム箔1の両面に、厚さ1mm、縦幅40mm、横幅30mmの多孔質アルミニウム2、4を電気溶接し、同一寸法で端子溶接部を加工した。

【0034】これらの2種類の集電体の多空隙金属層に、コバルト酸リチウム、天然黒鉛、ポリフッ化ビニリデンを1-メチル-2-ピロリドンで混合したスラリーよりなる合剤を塗り込み、乾燥した。十分に1-メチル-2-ピロリドンを乾燥してから、正極重量を測定し、その値と集電体重量の差から集電体に充填された合剤重量を求めた。

【0035】正極をロールプレス機に通し、加圧成型した。正極の見かけ体積から、加圧前のアルミニウムの体積を差し引くことにより、合剤のみの体積を見積もった。先に求めた合剤重量を合剤体積で除し、加圧成型後の合剤密度を計算した。正極に保持された電池活物質の嵩密度は、プレス機のロール間隔を調節することにより制御した。

【0036】上述の2種類の正極と同様に、図1と同じ形状をもつ負極を作製した。負極集電体は、厚さ30μm、縦幅45mm、横幅30mmの二次元構造の金属製基体すなわち銅箔の両面に、厚さ1mm、縦幅40mm、横幅30mmの多空隙金属層すなわち多孔質銅を電気溶接して作製した。端子溶接部は、図1の形状に加工した。この集電体の多空隙金属層に、天然黒鉛とポリフッ化ビニリデンを1-メチル-2-ピロリドンで混合したスラリーよりなる合剤を塗り込み、乾燥した。十分に1-メチル-2-ピロリドンを乾燥してから、負極重量

を測定し、その値と集電体重量の差から集電体に充填された合剤重量を求めた。負極をロールプレス機に通し、加圧成型した。負極の見かけ体積から、加圧前の銅の体積を差し引くことにより、合剤のみの体積を見積もった。先に求めた合剤重量を合剤体積で除し、加圧成型後の合剤密度を計算した。

【0037】図2は、ロールプレス機のロール間隔と正極と負極の充填率の関係を示す。ただし、結果は二次元構造の金属製基体両面に多孔体すなわち多空隙金属層を接合した結果である。充填率は、合剤の真密度に対する嵩密度である。本発明の正極は、アルミニウム多孔体の接合枚数に関係なく、ロール間隔0.4mm以下で、充填率が70%以上になった。また負極の場合も、ロール間隔0.4mm以下で、充填率が70%以上になった。正極と負極の最大合剤嵩密度は、それぞれ3.2g/cm³、1.6g/cm³であった。

【0038】〔比較例1〕本比較例では、実施の形態1で用いた同一仕様の多孔質アルミニウムを、アルミニウム箔と接合することなく用いた。多孔質アルミニウムを厚さ1mm、縦45mm、横30mmに切断し、その上部5mmを加圧した。その加圧部分の端から幅10mmを残して、上部すべてを切り落とし、電極と電池蓋の端子溶接部に利用した。この集電体の外観形状は、図1と同じである。使用したアルミニウム多孔体は、実施の形態1と同じ製法で作製し、その空隙率は90%である。この集電体に、コバルト酸リチウム、天然黒鉛、ポリフッ化ビニリデンを1-メチル-2-ピロリドンで混合したスラリーを塗り込み、乾燥した。十分に1-メチル-2-ピロリドンを乾燥してから、正極重量を測定し、その値と集電体重量の差から集電体に充填された合剤重量を求めた。加圧成型前後における合剤密度の計算方法は、実施の形態1と同じである。正極に保持された電池活物質の嵩密度は、プレス機のロール間隔を調節することにより制御した。

【0039】上述の正極と同様に、負極を作製した。実施の形態1で用いた厚さ1mm、縦幅45mm、横幅30mmの多孔質銅の上部5mmを加圧成型した。上の正極集電体と同様に、プレス部分の端から幅10mmを残して切り落とし、電極と電池蓋の端子溶接部に利用した。使用した銅多孔体は、実施の形態1と同じ製法で作製し、その空隙率は90%である。この集電体に、天然黒鉛とポリフッ化ビニリデンを1-メチル-2-ピロリドンで混合したスラリーを塗り込み、乾燥した。十分に1-メチル-2-ピロリドンを乾燥してから、負極重量を測定し、その値と集電体重量の差から集電体に充填された合剤重量を求めた。加圧成型前後における合剤密度の計算方法は、実施の形態1と同じである。

【0040】図2に、ロールプレス機のロール間隔と比較例1で作製した正極と負極の充填率の関係も示した。

本比較例1電極は、ロール間隔0.6mm以下で、充填

10

20

30

40

50

THIS PAGE BLANK (USPTO)

率が50～60%の範囲よりも増大しなくなった。正極と負極の最大合剤嵩密度は、それぞれ2.0 g/cm³、1.0 g/cm³であった。したがって、実施の形態1の電極の方が比較例1より電池活物質の高密度充填に有利になることがわかった。

【0041】〔実施の形態2〕実施の形態1で用いたアルミニウム箔1の代わりに、厚さ20 μm、縦幅45 mm、横幅30 mmステンレス鋼板1、および同じ寸法のステンレス鋼板に直径2 mmの穿孔を5 mm間隔で開けたステンレス鋼穿孔板1の2種類の二次元基体を用い、それぞれの両面に、実施の形態1と同一仕様のアルミニウム多孔体を接合した。これら2種類の集電体の上部において、端から幅10 mmを残して切り落とし、電極と電池蓋の端子溶接部3に利用した。この集電体に、実施の形態1と同じ仕様の正極スラリーを塗り込み、乾燥した。十分に1-メチル-2-ピロリドンで乾燥してから、正極をロールプレス機に通し、加圧成型した。本実施の形態の電極の場合、ステンレス鋼がアルミニウムより延びにくいので、二次元基体の厚さを薄くでき、ロール間隔0.3 mm以下で、正極合剤の充填率が70%以上、正極の最大合剤嵩密度は3.2 g/cm³を得た。

【0042】〔実施の形態3〕実施の形態1と同一仕様の多孔質アルミニウムを、厚さ50 μm、縦幅45 mm、横幅30 mmのアルミニウム箔、あるいは厚さ50 μm、縦幅45 mm、横幅30 mm、穿孔径1 mmの穿孔済みアルミニウム箔の両面に電気溶接した。図1

(B)のように、上部に露出しているアルミニウム箔の端から幅10 mmを残して切り落とし、電極と電池蓋の端子溶接部に利用した。この集電体に、コバルト酸リチウム、天然黒鉛、ポリフッ化ビニリデンを1-メチル-2-ピロリドンで混合したスラリーを塗り込み、乾燥した。十分に1-メチル-2-ピロリドンで乾燥してから、正極重量を測定し、その値と集電体重量の差から集電体に充填された合剤重量を求めた。正極をロールプレス機に通し、加圧成型した。正極の見かけ体積から、加圧前のアルミニウムの体積を差し引くことにより、合剤のみの体積を見積もった。先に求めた合剤重量を合剤体積で除し、加圧成型後の合剤密度を計算した。正極に保持された電池活物質の嵩密度は、プレス機のロール間隔を調節することにより制御した。

【0043】ロールプレス機により正極を加圧成型する際、ロールの回転方向に正極の延びが認められた。図3は、ロールプレス機のロール間隔と正極の延び率の関係を示す。延び率は、成型前後におけるロール回転方向に沿った正極長さの比である。本発明の正極は、ロール間隔0.2 mm以下であっても、延び率が10%以下になった。

【0044】実施の形態1と同じ条件、同じ仕様で作成した本発明の負極は、本発明の正極よりも延び率が小さくなった。この理由は、負極に用いた銅の強度が、アル

ミニウムよりも強いと思われる。

【0045】〔比較例2〕比較例1で作製した正極を、実施の形態3と同様に加圧成型し、正極の延び率を測定した。その結果を図3に示した。比較例2の正極は、実施の形態3の正極よりも2倍以上も延びやすいことがわかった。また比較例2の負極も、実施の形態2の負極よりも延び率が高かった。以上の結果から、本発明の電極は、加圧成型時の延びを効果的に低減できた。

【0046】〔実施の形態4〕実施の形態1と同様に、アルミニウムと銅の二次元基体の両面に、多孔質アルミニウムまたは多孔質銅を電気溶接した集電体を用いて、本発明の正極と負極を作製した。正極と負極の合剤組成は、実施の形態1で使用したものと同じである。これらの電極をロールプレス機で加圧成型した。作製した正極と負極の合剤密度は、それぞれ2.7 g/cm³、1.3 g/cm³とした。正極と負極の間に、厚さ25 μmのポリエチレン製微孔フィルムを挟んで積層し、正極9枚、負極10枚からなる電極群を作製した。正極と負極の端子溶接部のそれぞれを、電池蓋の下に取り付けた端子部に溶接し、電極群と蓋を高さ50 mm、幅35 mm、厚さ10 mmのステンレス鋼製電池缶9に収納した。電池蓋8と缶9の接合部をレーザー溶接して、図4に示した角型リチウム二次電池を完成した。この電池の外部に正極端子6、負極端子7、安全弁5がある。この電池の出力電圧、設計容量は、それぞれ3.6 V、1460 mAhであり、300 Wh/l、140 Wh/kgのエネルギー密度が得られた。

【0047】上限と下限の終止電圧をそれぞれ4.2 V、2.5 Vとして、500 mAの定電流で充放電試験をおこなった。サイクル数と放電容量の関係を、図5に示す。本発明の電極を用いた電池は、安定したサイクル寿命をもち、400サイクル時でも初期の95%以上の容量を保持した。

【0048】〔比較例3〕比較例1と同一仕様の集電体を用いて、比較例3の正極と負極を作製した。各電極の合剤密度は、それぞれ2.0 g/cm³、1.0 g/cm³とした。正極と負極の間に、厚さ25 μmのポリエチレン製多孔質シートを挟んで積層し、正極8枚、負極9枚からなる電極群を作製した。正極と負極の端子溶接部のそれぞれを、電池蓋の下に取り付けた端子部に溶接し、電極群と蓋を高さ50 mm、幅35 mm、厚さ10 mmのステンレス鋼製電池缶に収納した。電池蓋と缶の接合部をレーザー溶接して、図4に示した電池を完成した。

【0049】上限と下限の終止電圧をそれぞれ4.2 V、2.5 Vとして、500 mAの定電流で充放電試験をおこなった。サイクル数と放電容量の関係を、図5に示す。比較例1の電極の合剤密度は、実施の形態4で使用した電極の合剤密度まで大きくすることができなかつたため、電池の初期の電池容量が実施の形態4よりも小

THIS PAGE BLANK (USPTO)

さくなった。また、電極密度が低いことに起因する電池活物質間の集電性の劣化のため、比較例3の電池容量も、サイクル数とともに低下した。400サイクル時の容量値は、初期容量の86%であった。したがって、本発明の電極を利用することにより、電池の容量低下を大幅に改善できることが明らかになった。

【0050】〔実施の形態5〕図6は、4個の角型リチウム二次電池からなる組電池パックである。実施の形態4と同一仕様の角型電池9を4個作製し、それらの電池を組電池パック容器10に収納した。各電池をIC回路をもつ配線基板11に接続し、4直列2並列の組電池を組み立てた。電池パックからの出力は、容器10の底面に取り付けた外部正極端子12と外部負極端子14から得られる。外部端子13はコモン端子である。この電池パックの出力電圧、容量はそれぞれ14.4V、2.9Ahであり、205Wh/l、100Wh/kgのエネルギー密度が得られた。本実施の形態で使用した角型電池と同じ容量、かつ同じエネルギー密度の円筒型電池を使用した場合と比較すると、体積エネルギー密度で円筒型電池の約1.5倍、重量エネルギー密度で円筒型電池の約1.2倍の向上ができた。

【0051】〔実施の形態6〕図7は、実施の形態5の組電池パックの電源15を、パーソナルコンピュータまたはワードプロセッサのキーボード部16の底面に組み込んだ例である。この電源15によって、パーソナルコンピュータまたはワードプロセッサのディスプレイ17の表示とフロッピーディスクのドライブ15の運転に利用できる。本発明のパーソナルコンピュータまたはワードプロセッサは、従来のニッケルカドミウム角型電池、円筒型リチウム二次電池よりも、1/1.5~1/2まで小型化、軽量化が図れた。

【0052】

【発明の効果】本発明の電極を用いると、電極合剤の嵩密度を増加でき、電極の伸びも低減できる。そのため、電池の高容量化、長寿命化が可能になる。また、電極枚数を低減できるので、電池の積層が容易になる。

【図面の簡単な説明】

*

*【図1】本発明に係る二次電池用電極を示し、(A)と(B)はそれぞれ異なる実施の形態を示す斜視図である。

【図2】ロールプレス機のロール間隔と実施の形態1および比較例1の電極合剤の真密度に対する嵩密度の関係を示す図である。

【図3】ロールプレス機のロール間隔と実施の形態2および比較例2の電極伸び率の関係を示す図である。

【図4】本発明に係る角型リチウム二次電池の斜視図である。

【図5】本発明の角型リチウム二次電池と比較例3の角型リチウム二次電池の充放電サイクル数と電池容量の関係を示す図である。

【図6】本発明の角型リチウム二次電池を4直列2並列で接続した組電池パックを示す斜視図である。

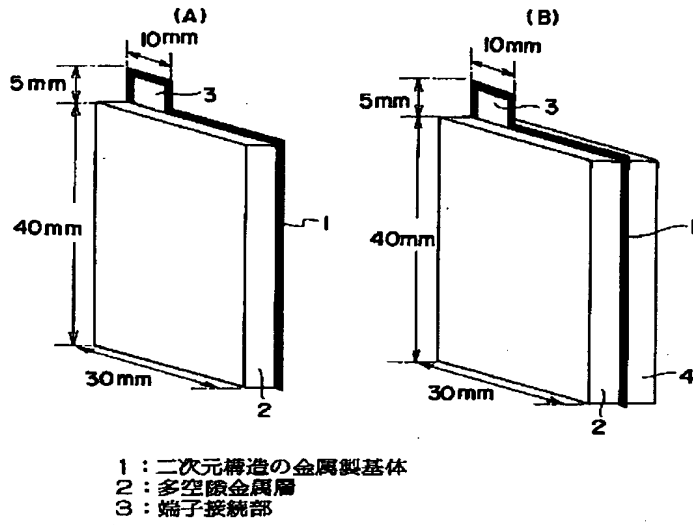
【図7】本発明の組電池パックを装着したパーソナルコンピュータまたはワードプロセッサを示す斜視図である。

【符号の説明】

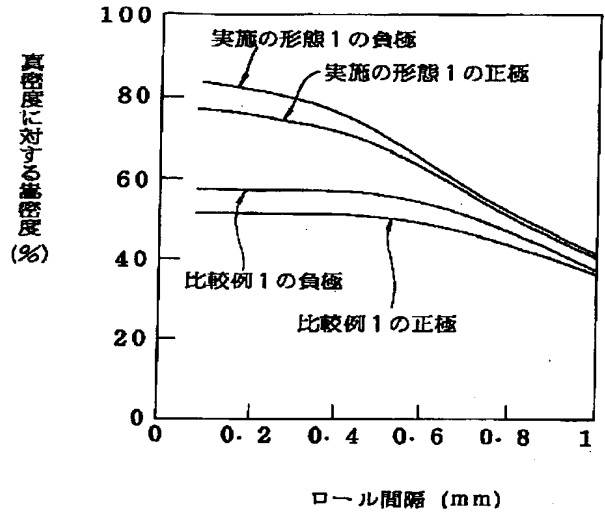
- | | |
|----|----------|
| 1 | 二次元基体 |
| 2 | 多空隙金属層 |
| 3 | 電極端子溶接部 |
| 4 | 多空隙金属層 |
| 5 | 安全弁 |
| 6 | 正極外部端子 |
| 7 | 負極外部端子 |
| 8 | 電池蓋 |
| 9 | 電池容器 |
| 10 | 組電池パック容器 |
| 11 | IC制御パネル |
| 12 | 外部正極端子 |
| 13 | コモン端子 |
| 14 | 外部負極端子 |
| 15 | 組電池パック |
| 16 | キーボード部 |
| 17 | ディスプレイ |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

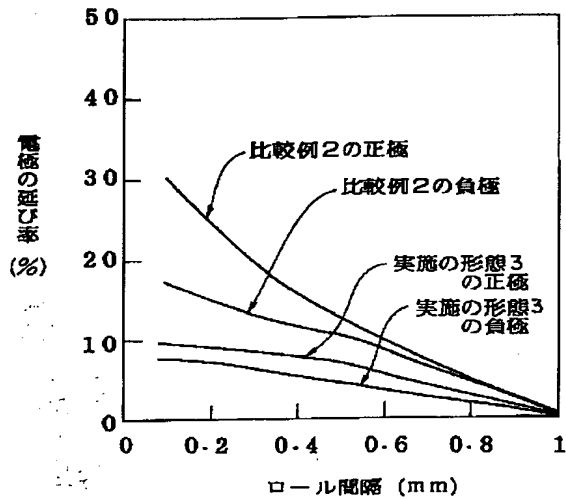
【図1】



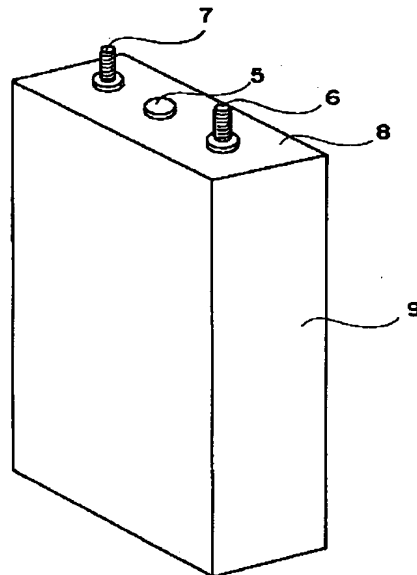
【図2】



【図3】

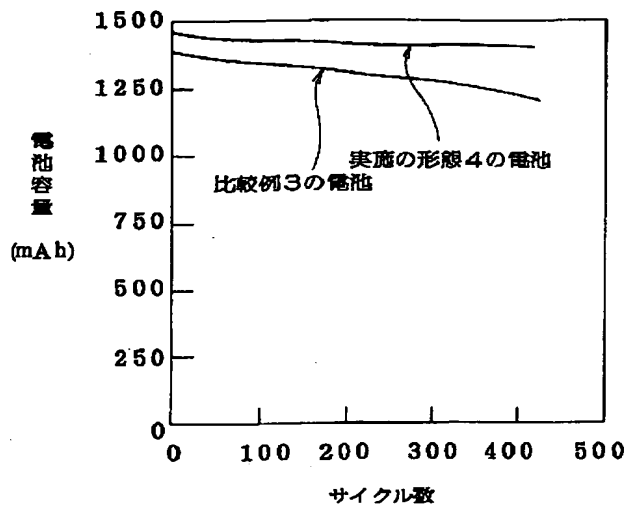


【図4】

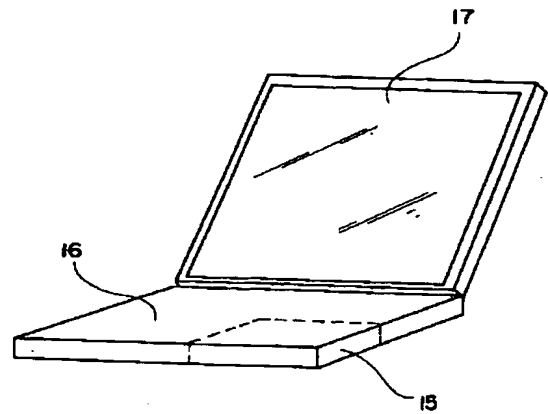


THIS PAGE BLANK (USPTO)

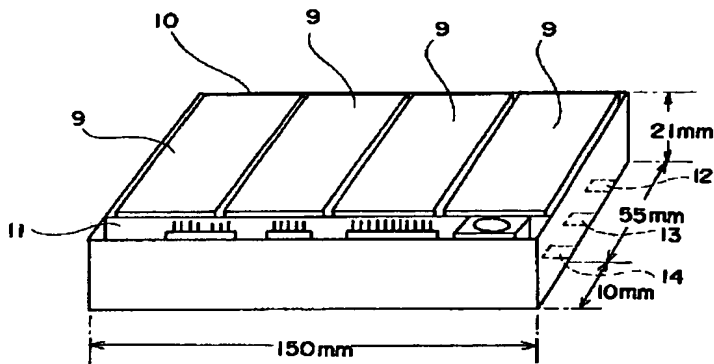
【図5】



【図7】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

H01M 4/80
10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

H01M 4/80
10/40

技術表示箇所

C
Z

(72) 発明者 武内 滯士

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 村中 廉

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 堀場 達雄

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

THIS PAGE BLANK (USPTO)